Über die

aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTOR-WÜRDE

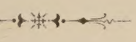
vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg

von

Kurt Harz

Assistent an der technischen Hochschule.



München, 1885.

J. G. Weiss' Buchdruckerei (G. Schöninger).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0227

Meinem

lieben Bruder und dessen Gattin

Herrn und Frau

Professor Dr. Carl O. Harz

dankbaren Sinnes

gewidmet.

Seitdem die Alkaloide als Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins erkannt worden sind,[1]) hat das Studium letzterer beider Basen das besondere Interesse der Chemiker erregt.

Als Entdecker des Chinolins kann Runge[2]) gelten, der dasselbe 1834 neben Anilin, dem er den Namen Kyanol beilegte, im Steinkohlenteer fand und Leukol nannte, weil es im Gegensatz zum Anilin mit Chlorkalklösung keine Färbung erzeugte. 1843 nahm A. W. Hofmann[3]) diese Untersuchung wieder auf und stellte die Zusammensetzung dieser Basen durch die Analyse fest. Gerhardt[4]) hatte kurz zuvor durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kalihydrat einen basischen Körper erhalten, den er Chinolin nannte. Trotz der Aehnlichkeit des Leukols und des Chinolins in Zusammensetzung, Geruch und den meisten Reactionen bestimmte zuerst das verschiedene Verhalten der beiden Körper gegen wässerige Chromsäure A. W. Hofmann, die beiden Substanzen für verschieden zu erklären, bis er dann später gleichzeitig mit Gerhardt die Identität dieser zwei Basen erkannte, die vollkommen

---

1) W. Koenig's, Studien über die Alkaloide, München 1880, definiert die Alkaloide geradezu als diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind.

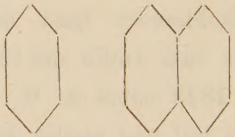
2) Annal. d. Phys. XXXI, 65 u. 513; XXXII, 308.

3) Annal. d. Chem. XLVII, 76; LIII, 427; LXXIV, 15.

4) Annal. d. Chem. XLII, 310; XLIV, 208.

gereinigt nun auch gegen Chromsäurelösung sich gleich verhielten, so dass die Verschiedenheit von geringen Verunreinigungen herrühren musste.

Ueber die Constitution dieser nunmehr ausschliesslich Chinolin genannten Base war noch nichts bekannt, bis ende der sechziger Jahre W. Koerner in einer in den Berichten der Academie zu Palermo erschienenen Abhandlung auf rein hypothetische Betrachtungen gestützt eine Structurformel des Pyridins und Chinolins aufstellte: er dachte sich das Pyridin als ein Benzol und das Chinolin als ein Naphtalin, in welchem ein CH durch ein dreiwertiges N ersetzt ist



Pyridin Chinolin

Geraume Zeit später wurde diese Ansicht Koerner's durch die Synthesen des Chinolins bewiesen.

Durch Reduction von Orthonitrohydrozimmtsäure bekam A. Baeyer[1]) das innere Anhydrid des Amidokörpers, das Hydrocarbostyril. Indem er dieses der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterwarf, erhielt er eine sauerstofffreie chlorhaltige Base[2]), die beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Austausch der zwei Chloratome gegen Wasserstoff in Chinolin überging.

W. Koenigs[3]) ging vom Anilin und einem Fettalkohol der C_3-Reihe, dem Glycerin aus. Er erhitzte diese

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 460.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 1320.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 912.

zwei Körper mit Schwefelsäure und erhielt unter Reduction der letzteren zu schwefliger Säure Chinolin.

Zd. H. Skraup[1]) setzte dem Gemisch von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure Nitrobenzol zu und ermöglichte so eine vortreffliche Darstellung des Chinolins, deren Mechanismus er ausserdem in befriedigender Weise erklärte. C. Graebe[2]) hatte nämlich bei der Untersuchung des von Prud'homme[3]) aufgefundenen Alizarinblaus, erhalten durch Erhitzen von Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure, die Ansicht ausgesprochen, dass dieser Farbstoff ein Abkömmling des Anthrachinolins sei. War diese Ansicht richtig, so mussten nach Skraup auch andere aromatische Nitrokörper mit Glycerin unter Chinolinbildung reagieren. Da jedoch bei diesem Process der frei werdende Sauerstoff die Ausbeute bedeutend verringerte, so hatte Skraup diesem Uebelstand durch Zusatz eines geeigneten Reductionsmittels, das bei der Chinolinsynthese zunächst in Form des Anilins nahe lag, abzuhelfen gesucht und war, auf diese Betrachtungen gestützt, zu einer bequemen Chinolinsynthese gelangt.

Diese Darstellung des Chinolins aus einem mehratomigen Alkohole der C_3-Reihe liess weitere Synthesen homologer Basen aus aliphatischen mehratomigen Alkoholen der höheren Reihen voraussehen. Aber merkwürdiger Weise war der einfachste mehratomige Alkohol, derjenige der C_2-Reihe, noch nicht in Reaction gezogen worden. Diese Lücke wurde durch die Versuche von O. Doebner und W. von Miller[4]) ausgefüllt. Fast zur selben Zeit wie

1) Monatsh. f. Chem. I, 316; II, 139.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 1416.
3) Bull. soc. chim. XXVIII, 62.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 2812.

Skraup das Chinolin, stellten sie aus Glycol und Anilin bei Gegenwart von Schwefelsäure mit oder auch ohne Anwendung von Nitrobenzol eine Base dar, die sich in der Folge als methyliertes Chinolin erwies und welches sie Chinaldin nannten.

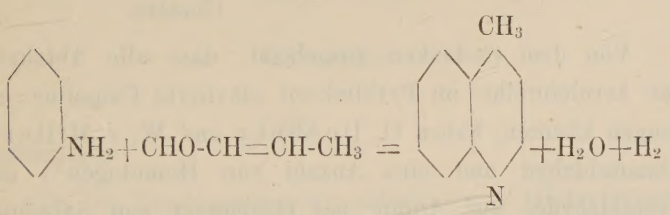
O. Doebner und W. von Miller erklärten sich die Entstehung dieser homologen Base in der Weise, dass sie annahmen, es entstände aus dem Glycol zunächst Crotonaldehyd und dieser wirke dann erst auf das Anilin ein. War dieses der Fall, dann konnte statt des teueren Glycols ebensowohl gewöhnlicher Aldehyd angewendet werden, dessen Uebergang in Aldol von Wurtz[1]) und weiterhin durch wasserentziehende Mittel in Crotonaldehyd durch Kekule[2]) schon früher nachgewiesen worden war. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt, und so war denn eine ergiebige Darstellungsmethode des Chinaldins gegeben.

Die Genannten[3]) fanden ferner die merkwürdige Thatsache, dass concentrierte Salzsäure allein ohne Zusatz irgend eines Oxydationsmittels die Condensation bei weitem ausgiebiger und leichter als Schwefelsäure und Nitrobenzol bewerkstelligte, insofern der bei dieser Reaction entwickelte Wasserstoff mit Leichtigkeit von dem Reactionsprodukt selbst fixiert wurde. Welcher Art die Körper waren, die sich hierbei bildeten, war von höchstem Interesse. Bei der leichten Reductionsfähigkeit der Chinoline liess sich zunächst denken, dass ein Teil des Chinaldins zu Hydrochinaldin reduciert würde. Wirklich fanden sie[4]) auch in dem basischen Reactionsproducte Tetrahydrochinaldin,

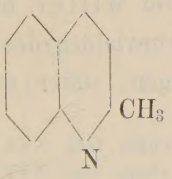
1) Compt. rend. 74, 1361.
2) Annal. d. Chem. 162, 92.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 2465.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1698.

identisch mit aus Chinaldin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestelltem Hydrochinaldin. Zu gleicher Zeit entsteht durch Wasserstoffanlagerung an den Aldehyd Aethylalkohol, der mit Anilin bei Gegenwart der concentrierten Salzsäure unter Wasserabspaltung Aethylanilin bildet.

Wie bei der Skraup'schen Synthese wohl zweifellos zunächst aus dem Glycerin Acrolein entsteht und dieses dann mit dem Anilin in Wechselwirkung tretend die Ringbildung veranlasst, so condensiert sich demnach nach O. Doebner und W. von Miller zuerst der Acetaldehyd zu Aldol, welches dann in Crotonaldehyd übergeht. Am nächsten liegend wäre folgende Reactionsgleichung:



Da jedoch die Genannten bei der Oxydation des Chinaldins mit Permanganat Acetanthranilsäure erhielten, die nur dann entstehen kann, wenn das Methyl an dem dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom hängt, so muss dem Chinaldin folgende Struktur

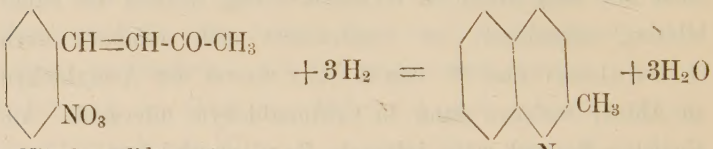


zukommen.

Auch von anderer Seite wurde später diese Constitution bestätigt. So erhielten P. Friedländer und

C. F. Goehring[1]) Chinaldin aus O-Amidobenzaldehyd und Aceton bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge, und V. Drewsen[2]) hatte durch Reduction von O-Nitrobenzylidenaceton mit Zinnchlorür eine Base erhalten, die sich mit dem Tetrahydrochinaldin identisch erwies.

Die durch obige Formel ausgedrückte Bindungsweise findet ihre Bestätigung durch die glatt verlaufende Chinaldinsynthese aus O-Nitrobenzylidenaceton



o-Nitrobenzylidenaceton. Chinaldin

Von dem Gedanken ausgehend, dass alle Aldehyde der Acroleinreihe im Pyridinkern alkylierte Chinoline erzeugen könnten, haben O. Doebner und W. v. Miller[3]) Zimmtaldehyd und eine Anzahl von Homologen[4]) des Acetaldehydes auf Anilin bei Gegenwart von Salzsäure einwirken lassen und sind so, indem die Homologen des Acetaldehydes durch condensierende Mittel in Aldehyde der Acroleinreihe übergingen, zu weiteren Homologen des Chinolins gelangt.

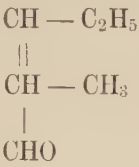
F. H. Kugler[5]) untersuchte auf Veranlassung von Herrn Professor W. von Miller in dessen Laboratorium die Einwirkung des Propylaldehydes auf Anilin unter Einhaltung der Bedingungen, unter welchen die Chinaldin-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 1835.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 1953.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 1664.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1712.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1714.

condensation erfolgt, während mir die Einwirkung des Propylaldehydes auf die isomeren Toluidine übertragen wurde, wobei ich zu den im Nachfolgenden beschriebenen Resultaten gelangte.

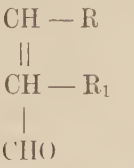
Zugleich sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor W. von Miller für dessen freundliche Unterstützung und wertvolle Ratschläge meinen Dank auszudrücken.

Die Versuche mit Propylaldehyd haben im Pyridinkern substituierte Aethylmethylchinoline ergeben. Offenbar ist hier als intermediäre Verbindung der von Lieben und Zeisel[1]) beschriebene Allylaldehyd

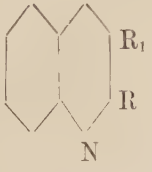


entstanden.

Da die Condensation mit substituierten Allylaldehyden

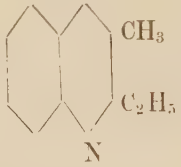


nach O. Doebner und W. von Miller zu Basen folgender Structur



1) Monath. f. Chem. 1883. IV, 14.

führt,[1]) so ist das nach dem Verfahren derselben mit Salzsäure, Propylaldehyd und Anilin dargestellte Chinolinderivat wie folgt zusammengesetzt



Meine Versuche haben nun die im Benzolkern substituierten Derivate zu Tage gefördert, deren Darstellung ich im Nachfolgenden beschreiben will.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1712.

Base aus p-Toluidin

$C_{13}H_{15}N$ (1,4).

Zur Darstellung dieser Base wurden 10 g p-Toluidin mit 15 g concentrierter Salzsäure vermischt, die sich erwärmende Masse durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gekühlt und bei fortgesetzter Kühlung langsam 12 g Propylaldehyd zugegeben. Die Reaction ist bei Zusatz des Aldehydes ziemlich energisch und daher das allmählige Zutropfnenlassen desselben und gute Kühlung geboten. Das ganze Gemisch geht alsbald in eine gelbbraune homogene Masse über, die zum Schluss noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Die Reaction hat sich vollständig vollzogen, und der Geruch nach Aldehyd ist gänzlich verschwunden, man mag die Condensation am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohr ausgeführt haben. Nach dem Erhitzen schwamm eine geringe Menge bräunlicher Oeltröpfchen auf, die durch Ausschütteln der durch Wasser verdünnten Lösung mit Aether entfernt wurden. Aus der vom Aether abgegossenen wässerigen Flüssigkeit schied Kalilauge ein bräunliches Oel ab, das mit Aether ausgezogen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium der fractionierten Destillation unterworfen wurde. Bei etwa 275° begann ein farbloses Oel überzugehen, das bis 300° versiedete. Die Hauptmasse (etwa 5 g) ging bei 285 — 290° über. Das Oel erstarrte nicht.

Die Analyse der bei 288—290° siedenden Fraction ergab einen zur Formel $C_{13}H_{15}N$ stimmenden Stickstoffgehalt.

0,1921 g Substanz (Sdp. 288—290°) gaben 14,05 Cc N bei 18° C und 714 mm Quecksilberdruck.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N$		Gefunden:
N	7,57	7,96 %

Da sämmtliche Fractionen noch, wie der directe Versuch ergab, Körper enthielten, die durch salpetrige Säure in saurer Lösung ausgefällt wurden, wahrscheinlich Hydrobasen, wie solche ja auch bei der analogen Chinaldindarstellung von O. Doebner und W. von Miller[1]) aufgefunden wurden, so wurde die gesammte ölige Base in verdünnter Salzsäure gelöst und mit etwas salpetrigsaurem Kali versetzt; die sich nun ausscheidenden gelben öligen Tropfen wurden mit Aether entfernt und die salzsauere Lösung mit Kali ausgefällt. Mit Aether ausgeschüttelt und fractioniert ergab sich nun ein mehr constanter Siedepunkt, soferne die Gesammtmenge, etwa 6 g, bei 285,5—290° überging. Nach kurzer Zeit erstarrte das gesammte Destillat zu einer weissen strahligen Masse vom Schmelzpunkt 27—28°.

Die Analyse ergab jetzt folgende Zahlen:

0,2362 g Substanz lieferten 0,7325 g CO_2 und 0,1771 g H_2O.

0,2717 g Substanz gaben 19,05 Cc N bei 14° C u. 714 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N$		Gefunden: I.	II.
C	84,28	84,58	— %
H	8,14	8,33	— „
N	7,58	—	7,76 „

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1698.

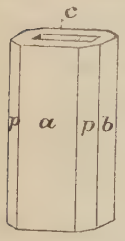
Die noch unreine Base vom Schmelzpunkt 28° zeigt beim einmaligen Umkrystallisieren aus Petroleumäther einen solchen von 50°, der nach Wiederholung der Operation auf 54° steigt, ohne denselben dann weiter zu verändern. Die Substanz schiesst aus obigem Lösungsmittel in langen, farblosen plattgedrückten Nadeln an. So gereinigte Base ergab folgende analytische Zahlen:

0,3236 g lieferten 0,2447 g Wasser und 0,9971 g Kohlensäure.

0,2834 g Substanz gaben bei 719 mm Barometerstand und 23° 19,5 Cc Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{15}N$		I.	II.
C	84,28	84,03	—%
H	8,14	8,40	— „
N	7,58	—	7,37 „

Herrn Professor Dr. Haushofer verdanke ich die Messung der Krystalle; derselbe teilte mir Folgendes mit:



Krystallsystem rhombisch.

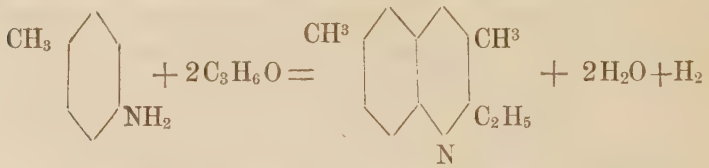
a : b : c = 0,8571 : 1 : ?

Lange prismatische Krystalle d. Combination ∞P (p), $\infty\overline{P}\infty$ (a), ∞P∞ (b), oP (c). Die Krystalle sind gewöhnlich hohl.

Gemessen:		Berechnet:
b : p	= *130° 36′	— —
p : a	= 139 21	139° 24
p : p	= 98 48	98 48

Die Ebene der optischen Axen ist c a; die 1. Mittellinie ist $\bar{a}$; auf der Fläche a sind im convergenten polarisierten Lichte die Interferenzbilder beider Axen sichtbar.

Da der Process analog der Chinaldinbildung verlaufen ist, so ergibt sich folgende Gleichung;



p-Toluidin Propylaldehyd condensierte Base

Die gereinigte Base versiedet bei 720 mm Barometerstand zwischen 287—288°. Sie ist schneeweiss und besitzt einen schwachen eigentümlichen Chinaldingeruch. Die Dämpfe reizen stark zum Husten. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Substanz schwer. Leicht löslich ist sie in Aether, Petroleumäther, Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser.

Kommt es nicht auf absolute Reinheit der Base an, so empfiehlt sich folgende Darstellungsweise: das Condensationsproduct wird mit Wasser verdünnt, mit einer Lösung von salpetrigsaurem Alkali versetzt, bis der Geruch der salpetrigen Säure auftritt und mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Aether abgehobene wässerige Lösung wird mit Kali- oder Natronlauge übersättigt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers giesst man den Rückstand in eine flache Schale und setzt, da die Base sich manchmal lange Zeit in überschmolzenem Zustand halten kann, eine Spur eines festen Krystalles der Substanz zu, worauf sofort die Krystallisation beginnt. Die Krystalle werden gepresst und dann ohne Anwendung eines Thermometers destilliert. Die Destillate erstarren sofort und besitzen nach nochmaligem Pressen zwischen Filtrierpapier eine zur Weiterverarbeitung durchaus genügende Reinheit.

Um eine möglichst günstige Ausbeute an fester Base zu erzielen, habe ich erst in kleinerem, dann in etwas grösserem Massstabe Versuche angestellt, in welchen ich die Condensationsbedingungen und die Mengenverhältnisse zwischen Aldehyd und Toluidin variieren liess. Es hat sich diesen Versuchen zufolge nachstehende Methode als die beste erwiesen:

50 g Toluidin werden mit 90 g concentrierter Salzsäure vermischt. Nach dem Erkalten des Chlorhydrates setzt man unter steter Kühlung mit Wasser allmählich 60 g Aldehyd zu. Man lässt dann etwa ¼ Stunde in kaltem Wasser stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Die Ausbeute beträgt etwa 32 g.

Wie Versuche zeigten, ist es ziemlich gleichgültig, ob man alsbald nach dem vollständigen Zusatz des Aldehydes auf dem Wasserbad zu erhitzen beginnt, oder ob man zuvor noch längere Zeit unter Kühlung durch kaltes Wasser stehen lässt. Der Zeitersparniss halber wird man daher das erstere Verfahren vorziehen.

Das **Chlorhydrat** $C_{13}H_{15}N.HCl$, durch Abdunsten der Base mit Salzsäure erhalten, bildet einen dicken Syrup, der erst nach einigem Stehen zum Krystallisieren zu bringen ist. Rascher erhält man es durch Einleiten trockener Salzsäure in die in wasserfreiem Aether gelöste Base als eine anfangs schmierige Masse, die in salzsäurehaltigem Aether etwas löslich ist. Giesst man den Aether davon ab und stellt den Rückstand über Aetzkalk, so erstarrt nach kurzer Zeit das Salz zu einer strahligen weissen Krystallmasse. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Ebenfalls leicht löslich ist das **Sulfat**, das **Nitrat** und

das **Bromhydrat**. Letzteres bildet feine weisse seideglänzende Nadeln.

Das **Jodhydrat** stellt lange, farblose Nadeln dar, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. An der Luft bräunt es sich bald unter Zersetzung.

Das **Chromat** krystallisiert in roten sehr schwer löslichen Nadeln.

Das **Pikrat**, erhalten durch Vermischen von heisser verdünnter Lösung des Chlorhydrates und heisser kaltgesättigter Pikrinsäurelösung, bildet kleine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 177°.

0,1383 g Pikrat gaben 0,2804 g CO_2 und 0.0552 g H_2O.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N.C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden:
C 55,07	55,29 %
H 4,35	4,50 „

Das **Platindoppelsalz** krystallisiert in plattgedrückten orangeroten Nadeln, die zwei Molekeln Wasser enthalten.

0,811 g des lufttrockenen Doppelsalzes verloren bei 100° 0,036 g an Gewicht.

0,214 g des bei 100° getrockneten Salzes liessen beim Glühen 0,0524 g Platin zurück.

Berechnet für: $(C_{13}H_{15}N\,HCl)_2\,PtCl_4 + 2\,aq.$	Gefunden:
H_2O 4,41	4 43 %

Berechnet für: $(C_{13}H_{15}N\,HCl)_2\,PtCl_4$	Gefunden:
Pt 24,98	24,49 %

Jodmethylat $C_{13}H_{15}N.JCH_3 + H_2O$. Erwärmt man die Lösung der freien Base in etwas überschüssigem Jod-

methyl im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 90—100°, so erstarrt der Inhalt zu gelben Nadeln. Die Methylierung geht zwar auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wird aber beim Erhitzen auf die oben angegebene Temperatur vollständiger. Der Röhreninhalt wird nun mit heissem Wasser aufgenommen und nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls von etwas Schmiere abfiltriert. Nach dem Erkalten krystallisieren lange honiggelbe glänzende Nadeln aus, die bei 218° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Herr Prof. Dr. Haushofer hatte die grosse Freundlichkeit, über die Krystalle folgende Angaben zu machen:

> Feine goldgelbe Prismen, an welchen ein Prismenwinkel von 112° 17′ recht genau gemessen werden konnte. Dazu gesellt sich eine schiefliegende Endfläche, welche gegen die Prismenfläche einen Winkel von 112° 33′ bildet. Die Krystalle dürften dem monoklinen System angehören.

Im Trockenschrank wird das Jodmethylat mattglänzend und nimmt eine intensiv gelbe Farbe an. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in seideglänzenden, biegsamen, harförmig feinen Nädelchen von dunkelgelber Farbe, die wasserfrei sind. An der Luft werden sie bald unter Wasseraufnahme hellgelb und steif.

0,5947 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0297 g Wasser.

0,2435 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4569 g CO_2 und 0,1269 g H_2O.

0,1798 g wasserfreie Substanz gaben 0,1286 g JAg.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}NJCH_3 + H_2O$	
H_2O 5,22	4,99 %

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{15}N.JCH_3$	I.	II.
C 51,37	51,17	— %
H 5,51	5,79	— „
J 38,84	—	38,65 „

Die Jodbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass ich die heisse wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat ausfällte. Es scheint demnach das Jod nur schwach gebunden zu sein. Im übrigen ist indess die Verbindung sehr luftbeständig.

Kalilauge zersetzt das Jodmethylat. Es scheiden sich gelbe ölige Tröpfchen aus, die bald erstarren. Der gelbe Körper schmilzt bei 75—76°, ist jedoch so veränderlich, dass es bisher nicht gelang, ihn analysenrein darzustellen. An der Luft zieht er Kohlensäure an und verhält sich wie eine starke Base; er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwieriger in Wasser, und fällt aus der wässerigen Lösung wieder durch starke Kalilösung aus; die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch. Der Körper besitzt einen eigentümlichen Geruch; dieser tritt ebenfalls auf, wenn eine wässerige Lösung des Jodmethylates mit frisch dargestelltem Silberoxyd geschüttelt wird.

Die dem Jodmethylat entsprechende Chlorverbindung bildet farblose, wasserlösliche Nadeln, die mit Platinchlorid sich zu einem orangeroten Doppelsalze vereinigen. Dieses Platindoppelsalz lässt sich direct aus der Lösung des Jodmethylates darstellen, indem man mit Silbersalpeter das Jod entfernt und, ohne zu filtrieren, den Ueberschuss des Silbers mit Salzsäure wegnimmt. Jetzt wird filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad nach Zusatz von Platin-

chlorid etwas eingeengt. Nach kurzer Zeit beginnen gelbrote Nadeln auszufallen, die wasserfrei sind.

0,231 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° nur 0,0004 g an Gewicht, entsprechend 0,17 %, also offenbar nur mechanisch beigemengtes Wasser.

0,2295 g Platinsalz gaben geglüht 0,056 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}N \,.\, CH_3Cl)_2\,PtCl_4$	
Pt 24,07	24,24 %

Was die Constitution dieses Jodalkyladditionsproduktes betrifft, so lagert sich wahrscheinlich das Jodalkyl an den nun fünfwertig fungierenden Stickstoff an, ähnlich, wie wir uns die Constitution der Ammoniaksalze denken. Die Annahme, dass die Anlagerung in der Weise stattfinde, dass die zwischen Stickstoff und Kohlenstoff befindliche doppelte Bindung sich löse und also der Stickstoff dreiwertig bleibe, ist einer von August Bernthsen[1]) publicierten Arbeit zufolge nicht anzunehmen.

Jodäthylat $C_{13}H_{15}N \,.\, JC_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Die Jodäthylverbindung, ebenso wie das Methylat durch Erhitzen der Base im geschlossenen Rohr mit Jodäthyl dargestellt, bildet ein Conglomerat von kleinen gelben glitzernden Kryställchen. Es ist im Wasser leichter löslich als die Methylverbindung. Beim Trocknen nimmt ebenfalls die Intensität der gelben Färbung zu. Aus Wasser krystallisiert die Verbindung mit einer halben Molekel Wasser.

0,534 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0114 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}N \,.\, JC_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$	
H_2O 2,57	2,13 %

1) Bericht. d. deutsch. chem. Ges. XVIII,29.

Bei 112—114° schmilzt die Verbindung zu einer roten Flüssigkeit.

Das **Platindoppelsalz** des Chlorides wurde dargestellt durch Zusatz von Kalilauge zur Lösung des Jodäthylates, Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Base mit Aether, Lösen des Aetherrückstandes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid. Beim Concentrieren der Lösung schieden sich glänzende Kryställchen ab, die im Trockenschrank zerfallen und wasserhaltig sind.

0,1526 g lufttrock. Substanz gaben b. 100° 0.0029 g H_2O ab.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4 + H_2O$	
H_2O 2,14	1,90 %

0,1496 g d. getrockneten Substanz enthielten 0,0362 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}NClC_2H_5)_2PtCl_4$	
Pt 23,65	24,19 %

Reduction.

5 g Basis wurden mit Zinn und concentrierter Salzsäure in grossem Ueberschuss 6 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt, so dass sich während der ganzen Zeit reichlich Wasserstoff entwickelte. Die mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei der nachherigen Fraction wurden 2 g einer bei 285—286° siedenden, farblosen, nicht erstarrenden Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Die Analyse gab auf ein Tetrahydroproduct stimmende Zahlen.

0,241 g Substanz gaben 0,7311 g Kohlensäure und 0,214 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{19}N$	
C 82,50	82,73 %
H 10,07	9,87 „

Ein Versuch, die Reduction (nach d. Vorgange Gräbe's[1]) für Acridin) mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor vorzunehmen, ergab noch schlechtere Resultate.

Die Wasserstoffaddition, die offenbar in der Weise vor sich geht, dass die zwei doppelten Bindungen des Pyridinkerns sich lösen, scheint hier noch schwerer vor sich zu gehen als bei dem Chinolin und Chinaldin.

Eine charakteristische Reaction für die Tetrahydro-Chinaldine,[2]) dass sie, mit verdünnter Salpetersäure in grossem Ueberschuss versetzt, eine intensive Rotfärbung erzeugen, trifft hier nicht zu. Das aus p-Toluidin und Propylaldehyd erhaltene Tetrahydroderivat gibt in derselben Weise mit Salpetersäure behandelt, nicht die geringste Färbung.

Während die Base $C_{13}H_{15}N$ mit den gewöhnlichen Mineralsäuren in Wasser sehr leicht lösliche Salze erzeugt, unterscheidet sich die Hydrobase scharf dadurch, dass das salzsaure Salz derselben in kaltem Wasser und kalter Salzsäure schwer löslich ist. Vermittelst dieses Salzes wird auch die Hydrobase zweckmässig von etwaigen Beimengungen der unveränderten Base $C_{13}H_{15}N$ gereinigt.

Das **Chlorhydrat** bildet farblose, strahlig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226°.

Chloroplatinat $(C_{13}H_{19}N . HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$. Platinchlorid in der Siedehitze wird von der Hydrobase reduciert

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 2831.

2) O. Doebner und W. von Miller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 2467.

unter teilweiser Blaufärbung und nachheriger Abscheidung schwarzer Flocken. Dagegen lässt sich bei etwas niedrigerer Temperatur das Chloroplatinat in braunen glänzenden Krystallblättchen erhalten, die zwei Molekeln Wasser besitzen.

0,1848 g Substanz verloren bei 100° 0,0081 g Wasser.

0,1748 g des entwässerten Salzes liessen geglüht 0,0424 g Platin zurück.

Berechnet für:	Gefunden
$(C_{13}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	
H_2O 4,32	4,38 %
Berechnet für:	Gefunden;
$(C_{13}H_{19}N)_2PtCl_6H_2$	
Pt 24,67	24,25 %

Nitrosoverbindung $C_{13}H_{18}NNO$. Dieselbe entsteht durch Zusatz von salpetrigsaurem Alkali zur Lösung der Hydrobase in überschüssiger Salzsäure. Es fällt ein rotes Oel aus, das in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers als zähe, langsam krystallinisch werdende Masse gewonnen wurde. Mit Wasserdampf ist die Nitrosoverbindung nur äusserst schwierig flüchtig.

0,3825 g der in Form des zähen Oeles der Analyse unterworfenen Substanz gaben bei 18° und 716 mm Barometerdruck 47,55 Cc N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{18}NNO$	
N 12,84	13,56 %

Mit Phenol und concentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensive blaugrüne Färbung.

Methylverbindung der Tetrahydrobase $C_{13}H_{19}N.JCH_3$. Die Hydrobase wurde im Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 100—120° mit Jodmethyl erhitzt. Beim Er-

kalten hatten sich schöne gelbe Krystalle abgesetzt, die in heissem Wasser gelöst wurden. Das klare Filtrat wurde direct mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Destillation des von Aether befreiten Rückstandes ergab ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem Methylamingeruch, dessen Siedepunkt bei 275—280° (uncorr.) lag.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,195 g Substanz lieferten 0,5891 g CO_2 u. 0,175 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{18}CH_3N$		
C	82,75	82,39 %
H	10,35	9,97 „

Das **Chloroplatinat** $(C_{13}H_{18}CH_3N)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$ krystallisiert mit zwei Wasser in feinen Nadeln.

0,1261 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0046 g an Gewicht.

0,1225 g des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,0293 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{18}CH_3N.ClH)_2PtCl_4$		
Pt	23,83	23,91 %

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{18}NCH_3ClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
H_2O	4,22	3,65 %

Jodmethyl wirkt auf das Tetrahydroderivat als auf eine sekundäre Base nicht addierend, sondern zunächst substituierend ein. Das Alkyl tritt an die Stelle des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs, welcher mit Jod sich zu Jodwasserstoff vereinigt. In zweiter Phase wird dann der entstandene Jodwasserstoff unter Bildung eines jodwasserstoffsauren Salzes von der nun methylierten Base aufgenommen.

Bromproducte.

4.5 g Base wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, in eine Schale gegeben und dazu die molekulare Menge Brom (4 g), ebenfalls in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, gegossen. Die Flüssigkeit erwärmte sich schwach, und nach kurzer Zeit begannen sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 90—91° abzuscheiden. Dieselben lassen sich nicht ohne starke Zersetzung umkrystallisieren. Sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen entwickeln sie nach dem völligen Verdunsten desselben auch in der Kälte stetig etwas Brom. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff ist bei der Reaction nicht zu bemerken.

Entweder werden nun die zwei Bromatome direct addiert, oder ein Atom Brom tritt an die Stelle eines Wasserstoffatomes in den Chinolinkörper ein, und die sich hiebei bildende Bromwasserstoffsäure wird von der entstandenen Monobrombase unter Bildung eines Salzes aufgenommen.

Die Analyse weist auf eine Dibromverbindung hin, obwohl die analytischen Zahlen bei der Zersetzlichkeit der Substanz nur annähernd mit der Theorie übereinstimmen. Die Analysen aus verschiedenen Darstellungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2384 g Substanz gaben, im Rohr mit concentrierter Salpetersäure u. Silbernitrat erhitzt, 0,2778 g Br Ag.
II. 0,1653 g lieferten 0,1706 g Br Ag.
III. 0,1625 g Substanz 0,21 g Ag Br.
IV. 0,142 g Substanz 0,1808 g Ag Br.
V. 0 2101 g Substanz 0,2724 g Ag Br.
VI. 0,198 g Substanz gaben 0,277 g CO_2 und 0,081 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:					
$C_{13}H_{15}N.Br_2$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	45,21	—	—	—	—	—	38,13 %
H	4,35	—	—	—	—	—	2,27 „
Br	46,37	49,58	43,91	57,3	57,9	55,16	— „

Kocht man das Bromproduct mit Wasser oder lässt man es mit Kalilauge stehen, so wird unter Bromabscheidung die ursprüngliche Base regeneriert.

Es liegt hier wohl ein unbeständiges **Dibromadditionsproduct**[1]) vor, Verbindungen, welche in neuerer Zeit vielfach dargestellt wurden.

Einige Gramm des obigen Bromproductes erhitzte ich im Oelbad etwa 10 Minuten auf 130°. Die Masse schmolz zu einer dunkelroten Flüssigkeit, wobei eine kaum nennenswerte Gasentwicklung stattfand. Es wurde dann gleich mit viel Benzol versetzt und etwas aufgekocht; der grösste Teil blieb ungelöst und setzte sich auf dem Boden des Gefässes als rotgelbes Oel ab, das zu einer gelbweissen krystallinischen Masse erstarrte, wobei sehr viel Bromwasserstoffsäure mit kaum Spuren von Brom entwich. Das Benzol wurde abgegossen, der Rückstand in ein wenig Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und vorsichtig solange tropfenweise Wasser zugesetzt, als die Flüssigkeit in der Hitze noch klar blieb, worauf beim Erkalten schneeweisse lange Nadeln sich ausschieden. Dieselben sind ein **Dibromsubstitutionsproduct**, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser einigemale scharf zur Trockne verdampft, wobei noch viel Bromwasserstoffsäure entwich und die wässerige Lösung zur Abscheidung

1) Compt. rend. 95,85. — Bull. Soc. Chim. 38,124 — Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1818 etc.

der Base mit Kalilauge versetzt. Das ausfallende Oel erstarrte nach einiger Zeit und war dem Geruch und Schmelzpunkte nach (bei 50—51°; der Siedepunkt lag grösstenteils bei 294—298°) regenerierte Base mit geringen Mengen eines Bromproduktes vermengt.

Die Platinsalze der einzelnen Fractionen zeigten Platingehalte von 21,35; 22,31; 23,69; 23,94 % gegen 24,98 % der berechneten Menge. Eine Brombestimmung nach Carius ergab einen Gehalt von 4,6 % Br.

Die oben erwähnten weissen Nadeln sind ein **Dibromsubstitutionsprodukt** $C_{13}H_{13}Br_2N$. Sie sind leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Bei 100° zersetzt sich der Körper langsam und färbt sich gelblich. Die reine Substanz schmilzt bei 143—144° ohne Zersetzung; stärker erhitzt, verkohlt sie. In kalten verdünnten Mineralsäuren ist sie unlöslich, beim Erwärmen löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Salze, die in kaltem Wasser oder in kalten verdünnten Säuren sehr schwer löslich sind und daraus in weissen Nadeln oder Prismen krystallisieren. Das Bromprodukt ist eine schwache Base. Das Chlorhydrat bildet in wässeriger Lösung mit Platinchlorid kein Doppelsalz; aus der heissen Lösung der beiden Gemengteile krystallisiert das unveränderte salzsaure Salz aus.

0,0822 g d. freien Base gaben 0,1363 g CO_2 u. 0,0305 g H_2O.
0,1126 g gaben 0,1243 g Ag Br.

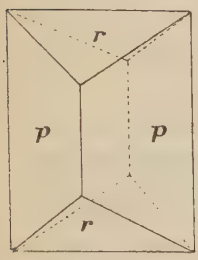
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{13}Br_2N$	I.	II.	
C 45,48	45,22	—	%
H 3,78	4,12	—	„
Br 46,56	—	46,97	„

Sulfosäure.

5 g Base wurden in 30 g rauchender Schwefelsäure (20 % Anhydrid enthaltend) gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen und so nach längerem Stehen in der Kälte eine ansehnliche Krystallisation erhalten. Der noch gelöste Rest der Sulfosäure wurde durch genaues Ausfällen der mit Wasser sehr verdünnten Lösung mit Chlorbaryum und durch Verdampfen des Filtrates gewonnen.

Die Sulfosäure ist unlöslich in starkem Alkohol und kann so aus wässeriger Lösung abgeschieden werden. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem, woraus sie sich bequem umkrystallisieren lässt. Beim raschen Abkühlen der concentrierten heissen wässerigen Lösung fällt sie in weissen seideglänzenden Schuppen aus, beim langsamen Erkaltenlassen einer verdünnten Lösung lässt sie sich in gelblichen durchsichtigen dicken Krystallen gewinnen.

Herr Prof. Dr. Haushofer hatte die Freundlichkeit, dieselben zu messen und teilte mir Folgendes darüber mit:



Krystallsystem: rhombisch.
a : b : c = 0,8030 : 1 : 0,7417.
Kurzprismatische Krystalle d. Combination:
∞P (p), $\overline{P}\infty$ (r),
gewöhnlich sehr unsymmetrisch in folge der Verkümmerung einzelner Flächen.

Gemessen:	Berechnet:
r : p = * 117° 28′	— —
r : r = * 107° 28′	— — (oben)
p : p = 102° 20′	102° 28′ (vorn).

Bei 290° schmilzt die Sulfosäure noch nicht. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich chinaldinartig riechende Dämpfe.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1659 g Substanz gaben nach Schift mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen 0,1449 g SO_4Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{14}N.SO_3H$	
S 12,07	12,01 %

Mit Ausnahme des Kupfersalzes sind die Salze des Kaliums, Natriums, Ammoniaks, Baryums, Bleis und Quecksilbers in Wasser leicht löslich.

Das **Barytsalz** $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisiert in weisslichen zusammengewachsenen Nädelchen mit einer Molekel Krystallwasser.

0,1501 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0035 g an Gewicht.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$	
H_2O 2,63	2,33 %

0,1567 g entwässertes Salz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,056 g SO_4Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba$	
Ba 20,60	19,95 %

Das Barytsalz wurde dargestellt durch Auflösen von Baryumcarbonat in einer heissen wässerigen Lösung der Sulfosäure.

Bleisalz $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Pb + 2C_{13}H_{14}NSO_3H + 6H_2O$. Beim Erhitzen mit Bleicarbonat in der gleichen Weise entsteht ein saures Bleisalz, aus gelblichen Nadeln bestehend, das ebenfalls Krystallwasser enthält.

0,1671 g lufttrockenes Salzes verloren bei 100° 0,0131 g an Gewicht.

0,1098 g getrocknetes Salz hinterliessen mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0279 g $PbSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
$Pb(C_{13}H_{14}NSO_3)_2 + 2C_{13}H_{14}NSO_3H + 6H_2O$		
H_2O	7,86	7,84 %

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{14}NSO_3)_4H_2Pb$		
Pb	16,36	16,44 %

Es ist wohl denkbar, dass neben der oben beschriebenen Sulfosäure in geringer Menge noch Isomere derselben auftreten, wie es beim Chinaldin der Fall ist. Bei den von mir jedoch in Arbeit genommenen kleinen Quantitäten ist mir bisher der Nachweis von Isomeren noch nicht gelungen.

Phenol.

Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali entsteht das entsprechende Phenol. Die Sulfosäure wird gut pulverisiert und unter stetem Umrühren in ungefähr die sechsfache Menge Kali eingetragen, welches mit wenig Wasser zuvor zum Schmelzen erhitzt worden war. Ich habe so lange erhitzt, bis die Schmelze eine grünlichbraune Färbung angenommen hatte und eine starke Entwickung chinaldinartiger Dämpfe auftrat. Die Ausbeute ist ganz gut. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach übersättigt und von ungelöstem Harz filtriert. Die klare Lösung wurde mit Soda im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das hinterbleibende grüngefärbte Oel erstarrte nach einiger Zeit über Schwefelsäure. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 312—316°; sie bildet farblose Krystalle, die bei 45° schmelzen.

0,163 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4603 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{14}NOH$		
C	77,64	77,02 %
H	7,41	7,60 „

Das Phenol löst sich in Säuren und Basen auf unter Bildung meist leicht löslicher Salze.

Das **Kalisalz** ist in kalter starker Kalilauge schwer löslich, leichter in heisser und krystallisiert daraus beim Erkalten in schimmernden farblosen Krystallblättchen, die sich auch in Alkohol leicht lösen.

Nitrierung.

Bei der Einwirkung von concentrierter Salpetersäure auf die Base lässt sich ein wohl charakterisiertes Nitroprodukt erhalten. 5 g Base wurden zu einem erkalteten Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g concentrierter Schwefelsäure gegeben. Das Säuregemisch wurde durch Einstellen des Gefässes in Wasser kaltgehalten. Nach ganz kurzem Stehen wurde in Wasser gegossen und die klar bleibende Lösung mit Soda versetzt. Der hierbei erhaltene Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus Chloroform oder Aether-Cloroform umkrystallisiert.

Der Körper ist ein Mononctroprodukt von der Formel $C_{13}H_{14}NO_2N$. Aus Chloroform krystallisiert er in dicken bräunlichen, stark verwachsenen Krystallen. Schwerer wie in Chloroform, worin er sich sehr leicht löst, ist er in Aether löslich, und aus einer Mischung von Aether mit Chloroform gewinnt man ihn in durchsichtigen Krystallen von schwach gelbgrüner Färbung. Die Messung derselben führte Herr Professor Dr. Haushofer freundlichst aus und machte mir folgende Angaben:

Kleine blassgelbe tafelförmige Krystalle des triklinen

Systems, welche als die Combination $\infty P'$. $\infty 'P$. oP mit vorwaltender Basis gedeutet werden können.

Gemessen:

$\infty P' : \infty 'P = 107^0\,27' - 35'$
$\infty P' : oP = 100^0\,9$
$\infty 'P : oP = 112^0\,28' - 35'$

Auf der Fläche oP erscheint im convergenten polarisierten Lichte das Interferenzbild einer optischen Axe wenig excentrisch.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 109°. In fein verteiltem Zustand zeigt der Körper die Neigung sich blaugrün zu färben. Mit Wasserdampf ist er kaum flüchtig. In siedendem Wasser löst er sich in Spuren auf, beim Erkalten entsteht eine schwache milchige Trübung.

0,174 g Substanz gaben 0,4312 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

0,2996 g gaben 34 CcN bei 20° und 720 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{14}NNO_2$	I.	II.
C 67,82	67,59	— %
H 6,10	6,62	— „
N 12,18	—	12,35 „

Die Substanz zeigt noch stark basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser; es bildet dendritischstrahlige hellgelbe Krystalle.

Das **Chloroplatinat** $(C_{13}H_{14}NNO_2ClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$ bildet kurze dicke Kryställchen von rotgelber Farbe, die in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem löslich sind. Das Krystallwasser verlieren sie bei 100° nur sehr langsam.

0,134 g lufttrockene Substanz enthielten 0,029 g Pt.

0,1482 g lufttrockene Substanz verloren 0,0066 g an Gewicht im Trockenschrank.

0,141 g entwässertes Salz hinterliessen 0,032 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:	
$(C_{13}H_{14}NNO_2HCl)_2PtCl_4+2H_2O$		I.	II.
Pt	21,45	21,64	— %
H_2O	3,98	—	4,45 „

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{14}N_2O_2)_2PtCl_6H_2$		
Pt	22,35	22,69 %

In den Mutterlaugen der aus Chloroform-Aether gereinigten Substanz findet sich, wie die Beobachtungen bei der Amidierung ergeben haben, noch ein weiteres Nitroproduct, das aber infolge seines geringen Auftretens nicht gereinigt wurde.

Giesst man beim Nitrieren (unter den oben angegebenen Mischungs- und Gewichtsverhältnissen) die Flüssigkeit nicht gleich in Wasser, sondern lässt man die Lösung der Base in dem Säuregemisch 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich beim Eingiessen in viel Wasser ein Körper ab in form kleiner farbloser tafelförmiger Krystalle oder glänzender rötlichgelber Blättchen, die beide als die gleiche Verbindung angesprochen werden müssen. Die Substanz wurde gereinigt durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen mit Petroläther. Der Körper ist nur mehr schwach basisch und fällt aus der Lösung in concentrierten Säuren durch Wasserzusatz wieder unverändert aus. Trotz des beim Umkrystallisieren in der eben erwähnten Weise constant bleibenden Schmelzpunktes (147,5°) wurden keine genauen analytischen Zahlen erhalten, doch deutet die Stickstoffbestimmung ein **Dinitroproduct** an (berechnet für $C_{13}H_{13}N(NO_2)_2$ 15,27 % N, gefunden 14,17 und 14,33 % N).

Amidokörper $C_{13}H_{14}NNH_2$.

Das Mononitroderivat wurde in heisser saurer Zinnchlorürlösung aufgelöst, wobei die Flüssigkeit eine rote Färbung annahm. Die Masse erwärmte sich noch mehr. Zur Vervollständigung der Reaction kochte ich schliesslich eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Die mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das intensiv gelbrot gefärbte Filtrat mit Kalilauge übersättigt und die Amidobase durch Ausschütteln mit viel Aether gewonnen:

In Alkohol ist das Amin sehr leicht löslich, schwieriger in Ligroin und Aether. Aus ersterem krystallisiert es in Blättchen, aus Aether in bräunlichen Prismen und aus Ligroin in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—149°.

Die mit etwas Aether versetzte alkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten schwach gelblichbraun gefärbte platte Krystalle ab, die von Herrn Prof. Haushofer gütigst bestimmt wurden:

Kleine anscheinend rectanguläre Täfelchen, welche jedoch dem monoklinen System angehören mit der Combination

$$\infty\,\breve{P}\,\infty.\ 0P.\ \infty P.\ \infty\,\breve{P}\,\infty.$$

Gemessen:

$$\infty\,\breve{P}\infty : 0P \ = \ 99^0 \text{ appr.}$$
$$\infty\,\breve{P}\infty : \infty P \ = \ 119^0\,3'$$

Ebene der optischen Axen rechtwinklig zur Symmetrieebene; auf der Fläche $\infty\,\breve{P}\,\infty$ erscheint im convergenten polarisierten Lichte das Lemniscatensystem beider Axen am Rande des Gesichtsfeldes.

Die Stickstoffbestimmung ergab von 0,1474 g 18,5 Cc N. bei 13° und 712 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{13}H_{14}NH_2N$	Gefunden:
N 14,00	13,90 %

Das **salzsaure Salz** ist in Wasser sehr leicht löslich mit intensiv gelbroter Farbe. Die aus der sauren Lösung sich abscheidenden Krystalle sind fast farblos; in concentrierter Salzsäure sind sie schwer löslich. Beim Trocknen bei 100° zerfallen die Krystalle zu einem hochroten Pulver; die Chlorbestimmung des letztern deutet auf ein anderthalbfach saures Salz $2\,C_{13}H_{14}NH_2N.\,3\,HCl$.

Das **Nitrat** und **Sulfat** sind ebenfalls leichtlöslich und bilden stark gelb oder gelbrot gefärbte wässerige Lösungen.

Platinchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrates einen amorphen braunroten Niederschlag, der sich beim Erwärmen noch weiter zersetzt.

Reduciert man das durch Wasser aus der Nitrierungssäure nicht fällbare rohe Mononitroprodukt ohne vorherige Reinigung, so erhält man beim Verdunsten der ätheralkoholischen Lösung des resultierenden Amins neben dem obigen auch krystallographisch charakterisierten Amin kleine, in ganz geringer Menge auftretende Krystalle von anderem Aussehen, die sich leicht mechanisch vom Hauptprodukt trennen und auslesen lassen, eine Thatsache, die das Auftreten von Isomeren beim Nitrieren beweist.

Oxydation.

Mit Chromsäure bildet die Base ein sehr beständiges in roten Nadeln krystallisierendes Salz. Erwärmt man jedoch das Chromat mit verdünnter Schwefelsäure, so wirkt die Chromsäure oxydierend ein.

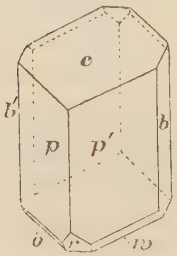
In einem Literkolben werden 60 g concentrierte Schwefelsäure mit 450 g Wasser verdünnt, 24 g Base darin

gelöst und 30 g Chromsäureanhydrid zugesetzt, wodurch ein schmieriger rotgelber bis braunschwarzer Niederschlag des Chromates entsteht. Der mit Rückflussrohr versehene Kolben wird auf das Wasserbad gesetzt und erwärmt. Da die Masse anfangs schäumt, muss man öfters gut umschütteln und den Kolben im Verhältniss zu der in demselben befindlichen Flüssigkeit nicht zu klein wählen. Nach etwa 1—2 Stunden hört das lästige Schäumen auf, und die Oxydation vollzieht sich regelmässig an dem nunmehr in compactem festem Zustand in der Flüssigkeit schwimmenden Chromat. Ist das feste Chromat völlig verschwunden und besitzt die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe, was nach etwa 10stündigem Erhitzen der fall ist, so ist die Oxydation vollendet. Man schüttelt nun mit Aether aus, wodurch man eine geringe Menge der im nachfolgenden beschriebenen Verbindung $C_{13}H_{13}NO$ erhält, giesst dann die grüne Lösung in sehr viel Wasser und scheidet mit Ammoniak das Chrom aus der Lösung ab zugleich mit der Gesammtmenge der Base, die der Oxydation entging. Da die Base, aus Salzlösungen abgeschieden, meist als Oel ausfällt, das mit grosser Hartnäckigkeit sich sehr lange in überschmolzenem Zustand halten kann, so setzt man nach dem Ausfällen mit Ammoniak eine Spur der festen Base zu, wodurch in kurzer Zeit das Festwerden derselben bewirkt wird. Man lässt nun einige Zeit stehen, damit das Chromoxydhydrat sich etwas absetzen kann, decantiert die über demselben stehende Flüssigkeit und saugt das Chromoxyd vermittelst der Pumpe ab. Das Filtrat wird eingeengt und mit der berechneten Menge Kalihydrat so lange gekocht, bis alles Ammoniak verjagt ist. Man dampft soweit ein, dass beim Erkalten

der grösste Teil des Kaliumsulphates auskrystallisiert und fällt das Filtrat mit Kupfervitriollösung aus. Das mikrokrystallinische Kupfersalz wird abgesaugt, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, erst in der Kälte, dann langsam erhitzt und heiss filtriert. Das Filtrat wird vollständig zur Trockne verdampft und durch heissen starken Alkohol die gebildete Säure von noch vorhandenen unorganischen Salzen getrennt.

Es gelang mir, auf diese Weise eine **Monocarbonsäure** von der Formel $C_{12}H_{12}NCO_2H$ zu isolieren. In dem abgeschiedenen Chromoxyd ist die Gesammtmenge der nicht oxydierten Base enthalten. Um sie wiederzugewinnen, kocht man das Chromoxyd, nachdem es durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig trocken geworden ist, mit Aether aus. So habe ich regelmässig ein klein wenig mehr als die Hälfte der angewandten Base zurückerhalten.

Die Säure krystallisiert mit einer Molekel Wasser. Aus starkem Alkohol kann sie in bräunlich gefärbten kurzen Krystallen erhalten werden, welche Herr Professor Dr. Haushofer zu messen die grosse Güte hatte. Seine Angaben sind folgende:



Krystallsystem triklin.

Kurzprismatische Krystalle von monoklinem Habitus, an welchen die Flächen $\infty'P$ (p), $\infty P'$ (p'), $\infty P \infty$ (b),

oP (c), ,P und P, (o und w) und ,P̆,∞ vorkommen. Die durch Flächenbeschaffenheit bedingten beträchtlichen Schwankungen in den Messungsresultaten bestimmten mich, von einer Berechnung der morphologischen Elemente abzusehen. Die Mittel der Messungsresultate sind folgende:

	p : p′	=	90° 34′ (vorn)
	p : b′	=	133° 25′
	p : c	=	116° 20
	p′: c	=	112° 14
	c : r	=	114 17
	p : p′	=	88 25 (seitlich)
	c : b′	=	92° 9′
	c : b	=	88 13
Zone p′ro	p′: r	=	107 18
	p′: o	=	64 33
	c′: w	=	135° 41
	c′: o	=	136 17

In Lösung reagiert die Säure schwach sauer. In heissem Wasser und heissem starkem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, schwerer löslich in der Kälte in diesen Reagentien und lässt sich daraus gut umkrystallisieren. Sie fällt in dicken Nadeln, concentrisch gestellten strahligen Blättern oder vereinzelten kurzen Krystallen aus, in allen drei Fällen eine Molekel Wasser enthaltend, das leicht über Schwefelsäure weggeht.

Die Wasserbestimmung dieser drei verschiedenen Modificationen ergab folgende Werte.

0,1382 g der lufttrockenen Nadeln verloren im Exsiccator 0,0116 g H_2O.

0,3976 g der blättrigen Form verloren 0.0334 g Wasser.

0,2876 g der aus Alkohol erhaltenen kurzen Krystalle verloren 0,0239 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{12}H_{12}NCO_2H+H_2O$,	I.	II.	III.
H_2O 7,72	8,39	8,40	8,31 %

Dass die Säure mit Wasser und nicht mit Krystallalkohol aus 95%igem Alkohol ausfällt, ergab die Elementaranalyse der lufttrockenenen Substanz.

0,14 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{13}NO_2+C_2H_6O$	$C_{13}H_{13}NO_2+H_2O$	
C 69,00	66,95	66,27 %
H 7,26	6,43	6,69 „

0,1288 g der entwässerten Säure gaben bei der Verbrennung 0,3412 CO_2 und 0,0723 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}NCO_2H$	
C 72,56	72,25 %
H 6,05	6,23 „

Die Säure schmilzt bei 142 — 143° unter schwacher Gasentwicklung, die bei stärkerem Erhitzen zunimmt; schliesslich destilliert in die Capillare ein schwach gefärbtes chinaldinartig riechendes Oel.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt die Säure manchmal beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Anfangs erhielt ich sie daraus in getrennten Krystallen, später nur mehr in strahligen Blätterbüscheln, die sich nach 10 — 20-stündigem Stehenbleiben in der alkoholischen Mutterlauge in kleine Kryställchen der ersteren Form umgewandelt hatten. Um nun solche Krystalle von messbarer Grösse zu erhalten, wurde eines dieser kleinen Kryställchen in die erkaltete Flüssigkeit eingelegt, nachdem die Krystalle heiss gelöst worden waren. Nach kurzer Zeit begann dann die Säure in dieser Form auszukrystallisieren.

Das **Kupfersalz** $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$ fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch Zusatz von Kupfersulphat als feiner blauer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus kleinen Krystalldrusen bestehend erkannt wird. Das Salz ist in Wasser unlöslich; es enthält kein Krystallwasser.

0,1245 g Salz gaben geglüht 0,0201 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$	
Cu 12,83	12,88 %

Versetzt man eine wässerige Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein farbloser gallertartiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen rasch in ein körniges Pulver verwandelt. Das Salz ist ein **saures Silbersalz**, das indess in nicht ganz reinem Zustand erhalten wurde. Es ist ziemlich beständig und ändert im zerstreuten Tageslicht die schwach graue Farbe kaum; es ist wasserfrei.

0,1157 g Substanz liessen geglüht 0,0247 g Ag zurück.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NCO_2)_2HAg$	
Ag 20,11	21,34 %

Das **Barytsalz** $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ erhält man durch Absättigen der Säure mit Barytwasser und Ausfällen des Ueberschusses des letzteren mit Kohlensäure. Beim Einengen des Filtrates krystallisiert es in verwachsenen gelblichen Nadeln aus mit einer halben Molekel Krystallwasser. In Wasser ist es nicht schwer löslich.

0,3932 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0057 g H_2O.

0,2005 g entwässertes Salz hinterliessen geglüht 0,0697 g CO_3Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$	
H_2O 1,56	1,45 %
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba$	
Ba 24.24	24.18 %

Das **Natriumsalz** $C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$ stellte ich dar durch Lösen einer gewogenen Menge Säure in der berechneten Menge einer titrierten Sodalösung. Es bildet glänzende, bräunlichgraue, verwachsene, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle mit 3 Molekeln Krystallwasser.

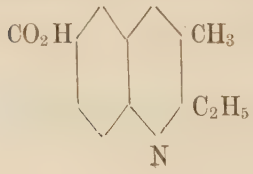
0,3258 g lufttrockene Substanz verloren im Trockenschrank 0,0597 g an Gewicht.

0,1384 g getrocknete Substanz gaben beim Glühen 0,0317 g CO_3Na_2.

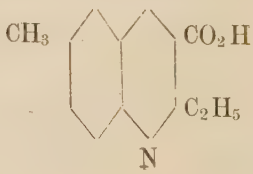
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$	
H_2O 18,55	18,32 %
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{12}NCO_2Na$	
Na 9,70	9,95 %

Entsprechend ihrer basischen Natur löst sich die Säure sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die dabei entstehenden Salze sind jedoch ziemlich unbeständig.

Diese Säure ist aus der Base $C_{13}H_{15}N$ durch Oxydation eines Methyls zu Carboxyl entstanden. Da letztere zwei Methylgruppen enthält, die eine im Benzol-, die andere im Pyridinkern, so sind zwei Constitutionen für dieselbe denkbar.



oder



Ist die Methylgruppe im Benzolkern verbrannt worden, so muss bei der Kohlensäureabspaltung die von Kugler[1]) aus Anilin und Propylaldehyd dargestellte Base $C_{12}H_{13}N$ entstehen; andernfalls muss eine durch ihre Eigenschaften sich von dieser unterscheidende Verbindung $C_{12}H_{13}N$ entstehen. Der Versuch hat die letztere Annahme bestätigt, und demzufolge muss der Säure die zweite Constitution zuerkannt werden.

Base $C_{12}H_{13}N$ aus der Säure.

Erhitzt man die freie krystallisierte Säure für sich im Oelbad langsam und vorsichtig, so geht zunächst bei etwa 100° Wasser fort und bei ungefähr 150° beginnt eine langsame Kohlensäureentwicklung. Man erwärmt nun um wenige Grade höher, um die Gasentwicklung zu beschleunigen. Ist letztere so ziemlich beendet, dann erhitzt man über freier Flamme. Es destilliert ein rasch erstarrendes Oel über, das bei nochmaliger Fraction constant bei 270° siedet (uncorr.; 718 mm Barometerstand); der Schmelzpunkt liegt bei 59—60°. Der Körper ist eine Base von eigentümlichem chinaldinartigem Geruch und schiesst aus Aether oder Petroläther, worin er sich sehr leicht löst, in schneeweissen platten Nadeln an. Die Ausbeute betrug aus 4 g Säure 2 g dieser Base.

0,1869 g Substanz gaben 0,5783 g CO_2 u. 0.1273 g H_2O.
0,127 g gaben 10,5 Cc N bei 19° C und 712 mm Bar.
0,16 g gaben 13,25 Cc N bei 20° C und 712 mm Bar.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N$		Gefunden:	
C 84,21	84,53	—	— %
H 7,60	7,57	—	— „
N 8,19	—	8,92	8,90 „

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 1714.

Wie diese analytischen Zahlen zeigen, liegt also eine Verbindung vor, die aus der eben beschriebenen Säure durch Abspaltung von CO_2 entstanden sein muss.

Schmelzpunkt und Siedepunkt weisen auf eine Identität mit der von Kugler aus Propylaldehyd und Anilin dargestellten Base hin; doch zeigt eine nähere Vergleichung der Basen selbst sowohl als auch ihrer Derivate, dass sie von einander vollständig verschieden sind und dass also ein bisher noch nicht bekanntes Chinolinderivat vorliegt.

So ist vor allem die Krystallform der neuen Basis nach den Bestimmungen des Herrn Professor Haushofer gänzlich verschieden von der der Kugler'schen Base.

Auch noch andere Erscheinungen zeigen die Verschiedenheit.

Die mineralsauren Salze der Kugler'schen Base krystallisieren aus der zur Syrupconsistenz verdampften wässerigen Lösung persönlichen Mitteilungen nach sehr schwierig und langsam; das Pikrat geht beim Erwärmen allmählich unter Erweichung in den flüssigen Zustand über und ist bei etwa 150° völlig geschmolzen.

Die Salze der aus der beschriebenen Säure von mir dargestellten Base mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich und krystallisieren mit Leichtigkeit aus diesem Lösungsmittel. In trockenem Zustand riechen sie schwach nach der Base.

Das **Chlorhydrat** bildet kleine concentrische weisse Krystalldrusen.

Das **Sulfat** krystallisiert in farblosen strahligen Krystallen.

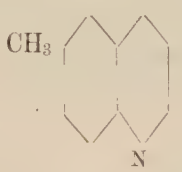
Besonders schön ist das **Nitrat**, das in feinen strahligen schneeweissen Nadeln anschiesst.

Das **Chloroplatinat** bildet feine gelbrote Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem sich lösen.

Das Doppelsalz ist krystallwasserfrei und riecht deutlich nach der Base, aus welcher dasselbe dargestellt wurde, wesshalb auch die Platinbestimmung etwas zu hohe Werte lieferte.

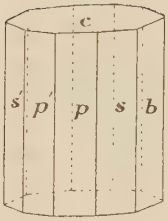
Das **Pikrat** ist in Wasser äusserst schwer löslich und bildet gelbe mikroskopische kurze Krystalle. Es schmilzt bei 244—245°.

Es liegt also eine Basis von der Formel



vor.

Bei der Oxydation tritt in sehr untergeordneter Menge neben der Säure ein oben flüchtig erwähnter Körper $C_{13}H_{13}NO$ auf. Er riecht stark chinolinartig, bildet jedoch kein Platinsalz, zeigt überhaupt kaum mehr basische Eigenschaften und lässt sich aus mineralsaurer Lösung mit Aether aufnehmen. Es hinterbleibt dabei eine gelblich gefärbte feste Substanz, die durch Destillation mit Wasserdampf weiter gereinigt wurde: in der Vorlage sammeln sich mit Wasser ziemlich schwer flüchtige farblose Nadeln an vom Schmelzpunkt 56—57°. Der Siedepunkt liegt über 300°, wobei nur sehr unbedeutende Zersetzung auftritt. Aus Aether krystallisieren farblose rhombische Säulen, deren Messung ich der Güte des Herrn Prof. Dr. Haushofer verdanke.



Krystallsystem rhombisch

a : b : c = 0,4251 : 1 : ?

Kurzsäulenförmige Krystalle der Combination ∞P (p), $\infty \breve{P}2$ (s), $\infty \breve{P}\infty$ (b), oP (c); die Enden der Krystalle sind stets stark aufgebaucht, so dass die Endfläche selbst nicht in die Messungen einbezogen werden kann. Die Lage der Auslöschungsrichtungen lässt jedoch mit Sicherheit erkennen, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören. — Bei dem Versuch Spaltungsflächen zu erzeugen, zerfasern die Krystalle nach der Prismenaxe.

	Gemessen:	Berechnet:
p ; p′	= *133° 56′	— —
p : s′	= 116° 30	116° 36
s : b	= 130 21	130 22
p : s	= 162 32	162 41

I. 0,179 g Substanz gaben 11,55 Cc N bei 17,5° C und 717 mm Barometerstand.

II. 0,2861 g Substanz gaben 0,8165 g CO_2 u. 0,1725 g H_2O.

III. 0,2485 g Substanz lieferten 16,5 Cc feuchten N bei 19° C und 715 mm Barometerdruck.

IV. 0,265 g Substanz gaben 0,762 g CO_2 u. 0,175 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:			
	$C_{13}H_{15}NO$	$C_{13}H_{13}NO$	I.	II.	III.	IV.
C	77,61	78,39	—	77,83	—	78,4 %
H	7,46	6,54	—	6,7	—	7,18 „
N	6,97	7,03	7,07	—	7,62	— „
O	7,96	8,04	—	—	—	— „

Die zu Analyse I und II verwendete Substanz wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisierenlassen aus Aether, zu III und IV noch durch Fractionieren gereinigt. Aus der Analyse folgt auch, das dieses Oxydationsprodukt aus der Base $C_{13}H_{15}N$ entstanden ist nicht durch einfaches Einschieben eines O Atomes, sondern durch Ersatz zweier H-Atome durch O.

Anhang.

In der folge habe ich auch Meta- und Orthotoluidin der Einwirkung von Propylaldehyd bei Gegenwart von concentrierter Salzsäure unterworfen und dabei keine wesentlich anderen Erfahrungen gemacht als beim Paratoluidin. Die entstandenen Chinolinderivate sind sämmtlich charakterisiert und analysiert und sollen der Vollständigkeit halber in kürze aufgeführt werden.

Base aus m-Toluidin

$C_{13}H_{15}N$ (1,3).

Was zunächst die Darstellung des m-Toluidins anbelangt, so stellte ich dasselbe mit wenig Modificationen nach der von O. Widman[1]) beschriebenen Methode aus Benzaldehyd dar. Die Darstellung aus p-Toluidin ist zeitraubender und die aus Benzaldehyd derselben vorzuziehen.

1 Gewichtsteil Salpeter[2]) wird in concentrierter Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen 1 Teil Benzaldehyd mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur nicht über 30° steigt; dann giesst man in Wasser, lässt einige Zeit stehen und saugt den festen m-Nitrobenzaldehyd vom

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 676.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 2802.

Wasser und dem in geringer Menge entstandenen o-Nitrobenzaldehyd enthaltenden Oel ab und krystallisiert einmal aus Alkohol um.

Behufs der Chlorierung werden 5 Teile m-Nitrobenzaldehyd in kleinen Portionen in 9 Teile Phosphorpentachlorid unter Umschütteln und Vermeiden grösserer Temperaturerhöhung eingetragen; dann giesst man in viel kaltes Wasser, wäscht rasch mehrmals mit kaltem Wasser nach und löst nach dem Erstarren die Masse in heissem Alkohol auf. Widman giebt den Schmelzpunkt des m-Nitrobenzalchlorides bei 65° an; ich fand ihn um einen Grad höher.

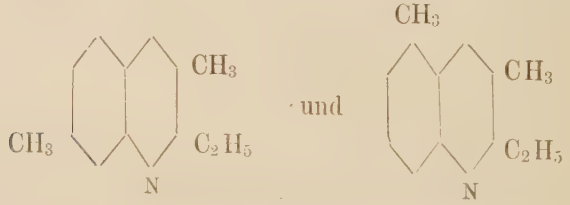
Ueber die Reduction besagen die Angaben: Man löst das Nitrobenzalchlorid in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure zu, kühlt auf 10° ab und trägt dann, unbekümmert um abgeschiedenes Chlorid, so langsam Zinkstaub ein, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Ist alles Chlorid gelöst und wird eine Probe auf Wasserzusatz nicht mehr gefällt, was unter Umständen tagelang dauern kann, so wird erwärmt und eine ziemlich heftige Wasserstoffentwicklung während zweier Stunden unterhalten. Um sicher zu sein, dass man das Kochen mit Zinkstaub bis zur völligen Entfernung des Chlors hat andauern lassen, neutralisiert man eine Probe mit Soda und giebt Natriumacetat zu; entsteht ein Niederschlag, so enthält das Produkt noch Chlor.

Es ist nicht nötig, die Angaben allzu peinlich einzuhalten. Ich habe immer 40 g zugleich in einem Literkolben reduciert und denselben während der ersten Reductionsphase mit kaltem fliessendem Wasser gekühlt. Nach 1, höchstens 2 Tagen konnte ich am aufsteigenden Kühler erwärmen. Wenn zuweilen etwas mehr Zinkstaub einge-

tragen wurde, hat sich manchmal der Kolbeninhalt auf 20—30° erwärmt, und trotzdem war die Ausbeute sehr gut. Je 40 g Nitrobenzalchlorid habe ich in ungefähr ¼ Liter Alkohol gelöst und etwa ½ Liter concentrierte Salzsäure zugesetzt. Die Reduktion am aufsteigenden Kühler war nach 8—10stündigem Erhitzen vollständig. Der Alkohol wurde dann in einer Retorte abdestilliert, bis sich im Kühlrohr Wassertropfen zeigten, nach dem Erkalten der Retorteninhalt mit Natronlauge übersättigt und das mit Wasserdampf sehr leicht übergehende Toluidin abgeblasen. Der Siedepunkt lag, eine verschwindend kleine Quantität abgerechnet, bei 198—200°.

Vienne und Steiner[1]) gelang es nicht, nach dieser Methode von Widman m-Nitrobenzalchlorid zu m-Toluidin zu reducieren. Sie erhielten stets einen noch Sauerstoff und Chlor enthaltenden Körper, dem sie die Formel $C_{11}H_{13}N_2ClO_2$ zuschreiben. Entgegen diesen Angaben kann ich die von O. Widman, die er auch in einer späteren Replik aufrecht hält, nur bestätigen, und es führt diese Methode zu vorzüglichen Ausbeuten.

Aus m-Toluidin lassen sich der Theorie nach zwei Chinolinbasen denken



Es sind nun die zwei Fälle denkbar, entweder entstehen alle beiden Basen nebeneinander, oder es bildet sich nur die eine. Bis jetzt liegen nun keine Beobachtungen bei

1) Bull. soc. chim. 35, 428.

den zahlreichen Condensationen der metasubstituierten Aniline zu Chinolinderivaten darüber vor, dass sich zwei verschiedene Chinoline gebildet hätten; man müsste denn annehmen, dass die zwei differenten Chinoline sich bei den angestellten Reactionen genau gleich verhielten und (bis jetzt) nicht unterscheidbare Derivate lieferten, eine Annahme, die zu unwahrscheinlich ist. Auch das vorliegende Condensationsprodukt besitzt durchaus den Charakter eines einheitlichen chemischen Individuums.

Der Vorgang der Condensation des Metatoluidins mit Propylaldehyd bei Gegenwart concentrierter Salzsäure verläuft ebenso wie beim Ansetzen des p-Toluidins, und die Darstellung und Reinigung der Base geschieht auf die gleiche Weise. Die Ausbeuten sind jedoch bedeutend geringer. So wurden aus 20 g m-Toluidin, 30 g conc. Salzsäure und 24 g Aldehyd 6 g Chinolinbase erhalten. Die Ausbeute scheint durch beträchtlichere Bildung einer durch salpetrige Säure nicht veränderlichen, über 300° siedenden, unerquicklichen, braunen, dickflüssigen, stark aminartig riechenden Base herabgedrückt zu werden. Die wenig einladenden Eigenschaften dieser Substanz liessen mich von der Untersuchung derselben einstweilen abstehen.

Die m-Base krystallisiert aus Petroläther in farblosen Blättern, die stark verwachsen sind. Nach den Mitteilungen von Herrn Professor Dr. Haushofer sehen die Blättchen hexagonal aus, sind aber ihrem optischen Verhalten nach rhombisch. Die Base schmilzt bei 40–41° und siedet bei 288–292° (uncorr., 722 mm Barometerstand).

0,2264 g Substanz gaben 0,6974 g CO_2 und 0,1737 g H_2O.

0,2051 g Base lieferten 13,5 Cc N bei 24° und 722 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N$		Gefunden:	
C	84,28	84,01	— %
H	8,14	8,51	— „
N	7,58	—	7,04 „

Das **Chlorhydrat** ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen ab. Das **Jodhydrat** ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heissem. Es bildet concentrisch gruppierte lange farblose Nadeln. Beim längeren Liegen an der Luft zersetzt es sich unter Schwärzung.

Das **Pikrat** ist in Wasser kaum löslich; leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Durch Vermischen des heissen Chlorhydrates mit heisser wässeriger Pikrinsäurelösung erhalten, bildet es kleine gelbe Nädelchen. Aus Alkohol lässt es sich in grösseren dicken Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 219—220°. Es verbrennt sehr schlecht unter Abscheidung von Kohle, die sich erst im Sauerstoffstrom oxydiert.

0,1408 g Substanz gaben 0,2832 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$		Gefunden:
C	55,07	54,85
H	4,35	4,68

Das **Chloroplatinat** ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt aus siedender Lösung in gelbroten Blättchen oder feinen Nädelchen aus mit 2 Molekeln Wasser.

0,1772 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,008 g an Gewicht.

0,1636 g des entwässerten Chloroplatinates enthielten 0,0404 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4+2H_2O$	
H_2O 4,41	4,52 %

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	
Pt 24,98	24,69 %

Jodmethylat $C_{13}H_{15}N.JCH_3+H_2O$. Es lässt sich leicht durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl darstellen und bildet gelbe Nadeln, die leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem löslich sind und sich daraus mit einer Molekel Wasser abscheiden. Beim Trocknen ändert die Verbindung die Farbe nicht. Im übrigen zeigt sie die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende aus 1,4 Toluidin dargestellte Chinolinverbindung.

0,1912 g lufttrockene Substanz verloren im Trockenschrank bei 100° 0,01 g an Gewicht.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}N\cdot JCH_3+H_2O$	
H_2O 5.22	5,23 %

0,1781 g der entwässerten Verbindung gaben mit Silbersalpeter ausgefällt 0,1284 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}N\cdot JCH_3$	
J 38,84	38,95 %

Das **Chloroplatinat** $(C_{13}H_{15}NClCH_3)_2PtCl_4$ stellte ich wieder dar durch Ausfällung der wässrigen Lösung mit Silbernitrat und Zufügung von Salzsäure im Ueberschuss; das Filtrat wurde mit Platinchlorid versetzt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Es fallen glänzende orangerote Kryställchen aus, die wasserfrei sind.

0,1083 g Substanz enthielten 0,0261 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{13}H_{15}N\,Cl\,CH_3)_2\,Pt\,Cl_4$	
Pt 24,07	24,09 %

Base aus o-Toluidin

$C_{13}H_{15}N$ (1,2).

Zu einem abgekühlten Gemisch von 44 g 1,2 Toluidin und 66 g concentrierter Salzsäure wurden unter steter Abkühlung langsam 70 g Propylaldehyd zugegeben. Während bei Anwendung von 1,4 Toluidin der Aldehydzusatz unter rascher Lösung des Toluidinsalzes eine starke Erwärmung hervorruft, erwärmt sich die Masse beim Condensieren des o-Toluidins sehr schwach und bei steter Kühlhaltung des Ansatzes war erst nach dreitägigem Stehen vollständige Lösung des festen salzsauren Toluidins eingetreten. Nach dieser Zeit war in dem gut verschlossenen Kolben der Aldehydgeruch ganz verschwunden. Zum Schlusse wurde noch zwei Stunden im Wasserbad erwärmt.

Die Isolierung der Base geschah wie früher. Die verdünnte Reactionsmasse wird mit salpetrigsaurem Natron versetzt, durch Aether die ausgeschiedene braune Substanz entfernt und aus der rückständigen wässerigen Lösung die Base durch Natronlauge abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Ich erhielt ein fast farbloses Oel von intensiv chinaldinartigem Geruch, das zwischen 283—286° siedete. Die Analyse desselben ergab stimmende Resultate.

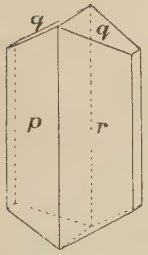
0,3139 g Substanz gaben 22,25 Cc N bei 715 mm Barometerdruck und 17° C.

0,31 g Substanz lieferten 0,9563 g CO_2 u. 0,2383 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{15}N$			
C	84,28	84,13	— %
H	8,14	8,54	— „
N	7,57	—	7,75 „

Nach einiger Zeit begann das Oel zu erstarren. Es hatten sich farblose Krystallaggregate abgeschieden, durchtränkt von einem gelblichen Oel, das jedoch die analytischen Resultate nicht beeinträchtigt hatte. Die Krystalle lösten sich schon wieder bei Handwärme. Sie wurden auf kaltes Filtrierpapier gelegt, das die ölige Base aufsaugte und hernach stark gepresst. Die Ausbeute an fester Base war recht klein und betrug im ganzen nur 9 g. Auch hier entsteht wie beim m-Toluidin eine von salpetriger Säure nicht angegriffene über 300° siedende Base von harzig zäher Consistenz und brauner Farbe.

Die reine Base ist farblos, fest, schmilzt bei 44° und siedet constant bei 279—280° (uncorr., 717 mm Bar.) Aus Petroleumäther entstehen fast centimeterdicke prachtvoll ausgebildete Krystalle. Herr Prof. Dr. Haushofer hatte die Freundlichkeit, dieselben krystallographisch zu untersuchen und teilte mir Folgendes mit:



Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 0{,}5231 : 1 : 0{,}5094$; $\beta = 86°25'$

Kurzprismatische Krystalle der Combination ∞P (p), $\infty \breve{P} \infty$ (b), $\breve{P} \infty$ (q).

Gemessen:		Berechnet:
g : q =	*126° 6′	— — (oben)
p : p =	*124 52	— — (vorn)
p : g =	*105 1	— — (vorn oben)
p : g =	99° —	(appr.) 99° 20′

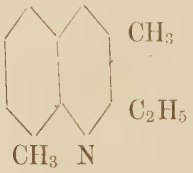
Möglicherweise sind die Krystalle kryptorhombisch mit monoklinem Habitus, da die Auslöschungsrichtungen auf den Flächen p parallel den Prismenkanten liegen.

0,1454 g Substanz geben 0,4481 g CO_2 u. 0,1105 g H_2O.

0,1973 g Substanz gaben 13,5 Cc N bei 23° und 719 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{13}H_{15}N$		Gefunden:	
C	84,28	84,05	— %
H	8,14	8,41	— „
N	7,58	—	7,32 „

Die Constitution der Base wird nach ihrer Entstehung aus o-Toluidin durch folgendes Schema versinnlicht:



Das **Chlorhydrat** bildet feine farblose Nadeln, die in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich sind. Das **Jodhydrat** bildet farblose sehr lange Nadeln, die aber ziemlich unbeständig sind und unter Zersetzung sich bald braun und schwarz färben. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, löst sich das Jodhydrat leicht beim Erhitzen.

Das **Pikrat** fällt aus der wässerigen stark verdünnten Lösung des Chlorhydrates durch Zusatz von Pikrinsäurelösung in schönen gelben Blättchen aus, die unter vorher-

gehendem Erweichen bei 187° schmelzen. In Wasser ist das Pikrat fast unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es dicke Nadeln.

0,223 g des Pikrates lieferten 0,4477 g CO_2 u. 0,0948 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_3OH(NO_2)_3$		
C	55,07	54,75 %
H	4,35	4,72 „

Das **Chloroplatinat** krystallisiert in grossen Blättchen. Es unterscheidet sich von den Platindoppelsalzen der aus Para- und Metaluidin dargestellten Basen durch seinen fehlenden Wassergehalt.

0,2236 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0009 g an Gewicht, oder 0,40 %. $(C_{13}H_{15}N)_2PtCl_6H_2 + H_2O$ verlangt 2,00 % H_2O.

0,2196 g Platinsalz enthielten 0,0544 g Pt.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4$		
Pt.	24,98	24,77 %

Das **Jodmethylat** $C_{13}H_{15}N.JCH_3 + 2H_2O$ entsteht ebenfalls leicht beim Erwärmen der beiden Componenten. Gereinigt und aus Wasser umkrystallisiert bildet es weisse Nadeln, die wasserhaltig sind. In heissem Wasser löst es sich leicht, schwerer in kaltem. Bei 100° im Trockenschrank färben sich die Nadeln intensiv gelb.

0,1334 g lufttrockene Substanz gaben 0,014 g Wasser ab.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{13}H_{15}NJCH_3 + 2H_2O$		
H_2O	9,92	10,49 %

0,119 g des entwässerten Jodmethylates gaben, mit salpetersaurem Silber ausgefällt, 0,086 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{15}NJCH_3$	
J 38,84	39,05 %

Das **Platindoppelsalz** $(C_{13}H_{14}NCH_3ClH)_2PtCl_4$ wurde wiederum dargestellt durch Entfernen des Jodes mit Silbernitrat und der Ueberschuss des Silbers dann mit Salzsäure ausgefällt. Das mit Platinchlorid versetzte Filtrat scheidet beim Einengen glänzende orangerote Nädelchen ab, die wasserfrei sind.

0,1557 g Platindoppelsalz enthielten 0,0378 g Pt.

0,0475 g Substanz hinterliessen 0,0115 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{13}H_{14}NCH_3ClH)_2PtCl_4$	I.	II.
Pt 24,07	24,27	24,21 %

Während bei der aus m-Toluidin dargestellten Base auch bei 14-stündigem Erhitzen mit Zinn und Salzsäure die Reduction nur sehr unvollständig ist, gelingt die Reduction bei der vorliegenden Base mit Zinn und Salzsäure vollständiger.

Der anfängliche Versuch, durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor die Base zu hydrieren, verlief unter den im folgenden angegebenen Bedingungen resultatlos.

2 g Base wurden mit 2 g amorphem Phosphor und 10 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 130—150° erhitzt. Beim Oeffnen der Capillare zeigte sich sehr starker Druck, und es entwich in grossen Mengen Phosphorwasserstoff, der sich beim Aufnehmen des Röhreninhaltes mit Wasser beträchtlich vermehrte. Die zähflüssige, braune, in viel heissem Wasser gelöste Reactionsmasse wurde durch Filtration von geringen Mengen unverbrauchten Phosphors und wenigen braunen Flocken getrennt. Beim Erkalten schossen die charakteristischen langen weissen

Nadeln des jodwasserstoffsauren Salzes der unveränderten Base an, die sich bald bräunten. Aus diesem Salz wurde die Base durch Alkali frei gemacht und in Aether gelöst. Sie versiedete bei 279,5—280° (721 mm Bar.) und besass den Schmelzpunkt 44°, war also unveränderte Base $C_{13}H_{15}N$. Von 3,5 g in 2 Röhren eingeschlossener Base erhielt ich so 2 g zurück. Eine dritte Röhre war infolge des sehr starken Druckes gesprungen.

Nun wurde die Reduction mit Zinn und Salzsäure versucht. 2 g Base wurden unter steter Wasserstoffentwicklung am Rückflusskühler 10 Stunden lang mit concentrierter Salzsäure und Zinn erhitzt, mit Alkali übersättigt und im Dampfstrom destilliert. Das übergehende Oel wurde mit Aether aufgenommen und fractioniert. Die Reduction hatte jetzt wirklich stattgefunden.

Die **Hydrobase** $C_{13}H_{19}N$ ist ein gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt 274—276° (uncorr., 724 mm Bar.) Mit Wasserdampf geht sie schwer über. Verdünnte Salpetersäure löst Spuren der Hydrobase mit intensiv roter Farbe.

0,207 g Substanz gaben 0,6265 g CO_2 und 0,1851 g H_2O.

Berechnet für: $C_{13}H_{19}N$		Gefunden:
C	82,50	82,54 %
H	10,07	9,93 „

Das **salzsaure Salz** bildet farblose Kryställchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Platinchlorid erzeugt in der Lösung desselben eine amorphe rotbraune Fällung.

Vitae descriptio.

Ego Kurt (Conradus) Harz, natus sum Haigerloch, quod oppidum est Principatus Hohenzollern, a. d. VII. idus Novembres anni MDCCCLVIII, patre Conrado, administratore quondam Principis de Hohenzollern, et matre Sophia e gente Schoener, quos parentes praematura morte mihi ereptos jamdudum lugeo. Fidem profiteor catholicam. Litterarum elementis domi, humanarum litterarum disciplinis in gymnasio Hedingensi, quod prope abest a Sigmaringa, imbutus sum. Gymnasii vero curriculum anno MDCCCLXXVII emensus riteque ac legitime expletis artium liberalium studiis, adivi Friburgensem Brisgoviae academiam, studio rerum physicarum operam daturus. Ubi per unum annum commoratus mutato domicilio Monachium me contuli, qua in urbe per septem semestria spatia academiam frequentabam polytechnicam exercitiisque interfui chemicis Erlenmeyer usus moderatore. Praeterea scholas adivi clarissimorum virorum uti de Babo, Bunte, Fischer, de Gümbel, Haushofer, Hildebrand, Lindemann, de Miller, Stoelzel, Warburg, Weismann, Willgerodt, quibus omnibus, qui magnopere studia mea adjuverunt, gratias persolvo quam maximas. Examinibus rerum naturalium et chemicarum prospero successu absolutis chemicorum collegio adscriptus sum ad obeundum munus assistentis professori, quo munere usque nunc fungor.